Elektrizitätsleitung im Kupferchlorür - ein Beitrag zur Kenntnis gemischter Leiter.

Inaugural- Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität
Halle Wittenberg

vorgelegt von

Max Baudouin

aus Düsseldorf

Halle-Saale 1936

Referent: Profeſſor Dr. Tubandt

Korreferent: Geheimrat Profeſſor Dr. Vorländer

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Februar 1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Nachdem es im Jahre 1917 Tubandt gelungen war, bei seinen Untersuchungen des Schwefelsilbers und des Kupfersulfürs zum ersten Male den experimentellen Beweis für die Existenz gemischter Leiter zu erbringen, vermochte er sehr bald danach gemeinsam mit seinen Schülern Frers, Rindtorff und Geiler, in den Halogeniden des einwertigen Kupfers auch Verbindungen von ausgesprochenem Salzcharakter aufzufinden, in denen beide Leitungsarten nebeneinander aufzutreten vermögen. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmtes, exakt meßbares Verhältnis von Elektronen- zu Ionenleitung. Beim β — Schwefelsilber nimmt der Anteil der Elektronenleitung mit steigender Temperatur zu; von etwa 1% bei Zimmertemperatur erhöht er sich bis 179^0, der Umwandlungstemperatur der beiden Schwefelsilbermodifikationen, ganz allmählich bis auf etwa 20% des Gesamtleitvermögens. Bei den Cuprohalogeniden dagegen nimmt mit steigender Temperatur umgekehrt der Anteil der Ionenleitung zu: bei gewöhnlicher Temperatur praktisch reine Elektronenleiter, verwandeln sich dieselben in Abhängigkeit von der Temperatur vollkommen kontinuierlich in reine Ionenleiter, so zwar, daß der Uebergang der Elektronen- in Ionenleitung beim Kupferjodür und Kupferbromür bereits vollendet ist, noch ehe der Umwandlungspunkt $\gamma \rightleftarrows \beta$- Modifikation erreicht wird.

Die gute Reproduzierbarkeit, der für das Verhältnis Elektronen- zu Ionenleitung beim β— Schwefelsilber sich ergebenden Werte läßt es als sicher erscheinen, daß man es bei der gemischten Leitung mit einer der reinen Verbindung zukommenden Eigenschaft zu tun hat. Anders bei den Cuprohalogeniden. Auch hier stimmen zwar die bei Untersuchungen mit demselben Präparat erhaltenen Vrrhältniszahlen der beiden Leitungsarten meist ziemlich gut überein; bei Verwendung verschiedener, wenn auch in ganz gleicher Weise hergestellter Präparate werden dagegen meist erhebliche Abweichungen beobachtet. In jedem Falle ist in Präparaten minderen Reinheitsgrades der Anteil der Elektronenleitung wie auch das Gesamtleitvermögen erheblich größer, auch dann, wenn der Grad der Verunreinigung nur ein ganz minimaler, analytisch nicht ohne weiteres faßbarer ist. Es gibt kaum eine andere Verbindung, deren Leitvermögen, und zwar

gleicher Weise in Höhe und Art desselben, so empfindlich gegen kleinste Verunreinigungen ist wie die Cuprohalogenide. Geschieht es beispielsweise, daß bei einer Leitfähigkeitsmessung das Gefäß einen kleinen Sprung bekommt und dadurch die Luft Zutritt zu der Substanz erlangt, so schnellt das Leitvermögen sofort auf ein Vielfaches seines ursprünglichen Wertes empor. In gleicher Weise wirkt ein Zusatz schon kleinster Mengen von freiem Halogen, und zwar ist das derart erzeugte Leitvermögen metallischer Natur.

Um Sicherheit über den wahren Leitungscharakter der Cuprohalogenide zu gewinnen, mußte deshalb versucht werden, die Verbindungen in höchstem Reinheitsgrade herzustellen und, was noch erheblich schwieriger ist, während der ganzen Dauer der Untersuchung in diesem Zustande zu erhalten. Ich habe mich dieser Aufgabe beim Kupferchlorür unterzogen, bei dem das bisher vorliegende Material nach Wiederaufnahme gleichartiger Untersuchungen am Kupferjodür und Kupferbromür von anderer Seite her am wenigsten befriedigen konnte.

Reindarstellung des Kupferchlorürs.

Die in bekannter Weise, auch bei Anwendung größter Sorgfalt dargestellten Präparate vom Kupferchlorür vermögen, ganz zu schweigen von Präparaten des Handels, den für unsere Aufgabe an sie zu stellenden Anforderungen niemals zu genügen. Nach mancherlei Mißerfolgen gelang es uns schliesslich durch Destillation im Hochvakum zum Ziele zu gelangen. Es wurde dabei wie folgt verfahren:

Kupferchlorür „Kahlbaum pro anal" wurde in konz. Salzsäure gelöst und die entstandene Lösung durch eine Glasnutsche filtriert. Der beim Eingiessen dieser Lösung in mit SO_2 versetztes Leitfähigkeitswasser sich ausscheidende rein weisse Niederschlag wurde unter Luftabschluss mit 2n Salzsäure, dann mit Eisessig, mit absol. Alkohol und schliesslich mit wasserfreiem Aether gewaschen und trocken gesaugt. Das so behandelte Produkt weist bereits einen sehr bemerkenswerten Grad von Beständigkeit gegen Luft und Licht auf. Das trockene Produkt wurde in einen Kolben aus Jenenser Glas mit seitlichem Aufsatz eingefüllt, und dieser nach dem Zuschmelzen des Kolbenhalses mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung gebracht und im elektrischen Ofen langsam auf 450° erhitzt. Bei dieser Temperatur sublimiert das Salz ohne Zersetzung (1) sehr schnell in den Kolbenhals und setzt sich dort an den kälteren Stellen in langen, rein weissen Nadeln, an den wärmeren als farblose, klar durchsichtige Masse ab. Die Sublimation von 100 g reinem Kupferchlorür erfordert etwa eine Stunde. Rasch abgekühlt, lässt sich die Substanz nach Zertrümmerung des Kolbens leicht vom Glase lösen.

Der untere Teil des Kolbens ist, soweit das Glas mit dem geschmolzenen Salz in Berührung gestanden hat, gelb, bei Destillation minder reiner Produkte rubinrot gefärbt. Es rührt dies davon her, dass sich gewisse Kupfermengen der Schmelze gegen Alkali des Glases austauschen (1). Es finden sich im Kolben stets auch merkliche Mengen eines schwarzen Rückstandes, die nur dann ausbleiben, wenn das eingebrachte Kupferchlorür bereits einmal sublimiert worden ist. Das so gewonnene Kupferchlorür besitzt im Gegensatz zu nicht sublimierten Produkten eine sehr große Beständigkeit. Es hält sich an der Luft und im Licht lange Zeit unverändert, selbst wenn es dauernd feucht gehalten wird, tritt erst nach tagelangem Stehen allmählich Verfärbung ein.

---

1) W. Biltz u. V. Meyer, Ber. Chem. Ges. 22. I. 725, (1889)
2) W. Biltz u. W. Klemm, Z. phys. Chem. 110 (1924), 318.

Leitfähigkeitsmessungen.

Aeltere in der Literatur angeführte Messungen des Leitvermögens des festen und geschmolzenen Kupferchlorürs, haben, da sie offensichtlich an unreinen Präparaten ausgeführt wurden und dementsprechend sehr verschiedene, wenig wahrscheinliche Werte lieferten, kaum etwas zu besagen. Erst die vor wenigen Jahren unter Beobachtung aller erforderlichen Vorsichtsmaßregeln von Biltz und Klemm (1) gefundenen Werte können Anspruch auf Geltung erheben. Die von ihnen ermittelte Temperatur - Leitfähigkeitskurve weist große Aehnlichkeit mit der des Chlorsilbers auf: am Erstarrungspunkt ein starker Sprung der Leitfähigkeit, ein kleiner Temperaturkoeffizient bei der Schmelze, ein sehr viel größerer bei der festen Substanz.

Immerhin konnten auch diese Werte noch nicht mit voller Sicherheit als der wirklich reinen Substanz zugehörig angesehen werden: das angewandte, im Leitfähigkeitsgefäß unter Hochvakum geschmolzene, aber nicht vorher destillierte Präparat schied in Uebereinstimmung mit unseren Fesstellungen an der Oberfläche einen dunklen Schaum ab, sodaß mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß die geschmolzene und erstarrte Verbindung noch immer Spuren von Verunreinigung enthalten haben könnte. Insbesondere aber erstrecken sich die Messungen von Biltz und Klemm nur über ein ziemlich kleines Temperaturgebiet, sie reichen nur bis ungefähr 75° unter den Schmelzpunkt herab, lassen also gerade das Temperaturgebiet außer Betracht, in dem nach den Untersuchungen von Tubandt und Frers (1) das Auftreten metallischer Leitung bezw. der Uebergang von elektrolytischer zu metallischer Leitung beobachtet wird.

Wir haben bei unseren ersten Messungen von derselben Versuchsanordnung Gebrauch gemacht, deren sich Tubandt und Jost (2) bei der Untersuchung des Kupferjodürs und später Geiler (3) bei der des Kupferbromürs bedienten. Als Widerstandsgefäß diente ein Porzellan-U-Rohr mit einer Widerstandskapazität von ca. 20, als Elektroden in die oben angebrachten Erweiterungen fest eingesetzte Platinzylinder. Zur Verhinderung von Luftzutritt zu der erhitzten Substanz waren über die beiden Schenkel des U-Rohres gut anschließende

1) W. Biltz und W. Klemm, Z. phys. Chem. 110 (1924) 318
2) Tubandt, E. Rindtorff, W. Jost Z. anarg. u. allg. Chem. 165 (1927), 195
3) J. Geiler, Dissertation Halle 1928

Glasrohre geschoben (s. Abb. 1), die am oberen Ende zur Durchführung der Stromzuleitungen einen engen Ansatz hatten, der durch

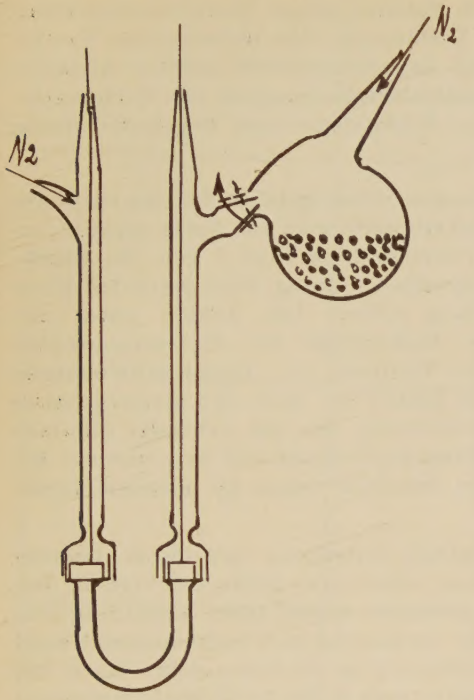

Abbildung 1.

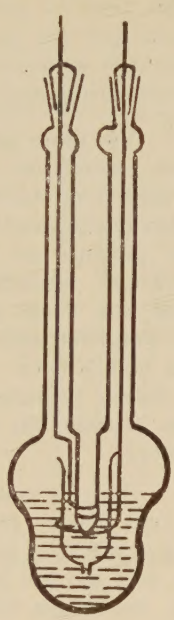

Abb. 2

Ueberziehen eines dünnen Ventilschlauches verschlossen werden konnte. Das eine Rohr war außerdem mit einem seitlichen, schräg nach oben gerichteten Ansatz versehen, an dem mittels Schliff ein retortenförmiges Gefäß, das zur Aufnahme der Substanz vor dem Einschmelzen diente, angebracht war. Zwei weitere Ansätze ermöglichten es, das ganze System vor dem Erhitzen mit reinem Stickstoff auszuspülen und während der ganzen Versuchsdauer eine Stickstoffatmosphäre darin aufrecht zu erhalten. Nach Unterbringung des U-Rohres in einem eng anschliessenden Nickelgefäß wurde das Ganze in einem elektrischen Widerstandsofen eingebaut und nach Verdrängung der Luft mit dem Einschmelzen der Substanz in das U-Rohr begonnen. Dies geschah, indem bei einer nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Kupferchlorürs (426°) liegenden Temperatur durch Drehen des die Substanz enthaltenen retortenförmigen Ansatzes diese allmählich in kleinen Mengen eingetragen wurde. Um bei der Erstarrung der Schmelze Riss- und Trichterbildung zu vermeiden, wurde beim Einbau des U-Rohres in den Ofen Sorge getragen, dass der untere Teil sich etwas rascher abkühlte, die Erstarrung also von unten her begann. Um diese kontrollieren zu können, war das zur Temperaturmessung

dienende Silber-Konstantan-Thermoelement so zwischen den Schenkeln des U-Rohres untergebracht, daß die ganze in Frage kommende Zone damit abgetastet werden konnte. Die Messungen selbst erfolgten immer erst nach mindestens 20 Minuten langer Temperaturkonstanz. Die Kapazitätsänderungen des U-Rohres in dem untersuchten Temperaturgebiet sind so gering, dass sie vernachlässigt werden könnten, das Gleiche galt für die Widerstandsveränderungen der Zuleitungen. Die Messungen erfolgten in der Wheatstone'schen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telefon.

Vor einer zahlenmässigen Wiedergabe der bei den einzelnen Messungen gefundenen Leitfähigkeitswerte wird aus gleich anzuführenden Gründen hier Abstand genommen. Diagramm 1 gibt die Ergebnisse dreier nacheinander mit derselben Füllung durchgeführter Messreihen in graphischer Darstellung wieder. Die Zahlen unter den Kurvenstücken bezeichnen die Reihenfolge der drei vorgenannten Messreihen, die Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung an. Zum Vergleich sind, mit B bezeichnet, auch die Messergebnisse von Biltz und Klemm (1) eingezeichnet. Für die Schmelze stimmen die von diesen gefundenen Leitfähigkeitswerte mit den unseren befriedigend überein, für die feste Substanz liegen die unseren durchgängig höher.

Die Temperatur-Leitfähigkeitskurve des festen Kupferchlorürs (vgl. Kurve 1) zeigt hier einen ganz ähnlichen Verlauf, wie er beim γ—CuJ und γ—CuBr gefunden wurde, einen Verlauf, in dem sich, wie dort ein bei sinkender Temperatur sich vollziehender Uebergang von Ionen- zu Elektronenleitung zu erkennen gibt. Nach anfänglich steilem Abfall bei Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes biegt die Leitfähigkeitskurve bei weiter sinkender Temperatur in Richtung der Temperaturachse um, läuft dieser unter Durchlaufen eines flachen Minimums über eine ziemlich weite Strecke annähernd parallel, um schliesslich nach Durchlaufen eines ebenso flachen Maximums wieder etwas steiler abzusinken. Diese Werte sind bei Temperaturen unter 250° sehr gut reproduzierbar, während bei höheren Temperaturen in verschiedenen Messreihen erhebliche Abweichungen auftreten. Schon die zweite, sich unmittelbar an die erste anschliessende bei steigender Temperatur am gleichen Präparat ausgeführte Messreihe (vergl. Kurve 2) ergab wesentlich höhere Werte, noch höhere die dritte Messreihe (vergl. Kurve 3), die nach nochmaligem Aufschmelzen und Erstarrenlassen ausgeführt wurde. Nach jedem Aufschmelzen erscheint das Maximum immer stärker ausgeprägt und verschiebt sich zugleich immer mehr zu höheren Temperaturen. Es erscheint schliesslich sogar in dem Temperaturgebiet, in dem ausweislich der Ueberführungsmessungen (s. weiter unten) rein elektrolytische Leitung vorliegt. Erst bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes stellen sich regelmässig wieder die ursprünglich beob-

1) W. Biltz und Klemm, Z. phys. Chem. 110 (1924), 318.

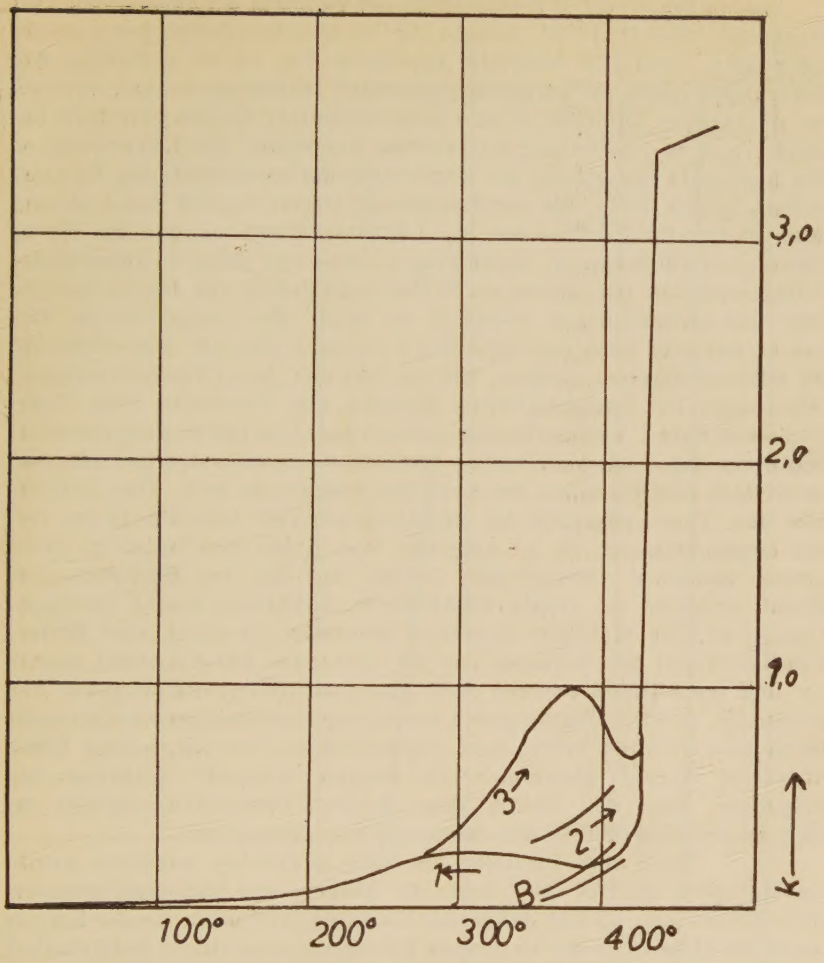

Diagramm 1

achteten Werte ein. Ganz Analoges wurde bereits beim Kupferjodür (1) und Kupferbromür (2) beobachtet. Kein Zweifel, dass diese Leitfähigkeitszunahme einem Anwachsen der metallischen Leitung zuzuschreiben ist. Kein Zweifel auch, dass dieses Anwachsen der metallischen Leitung einer fortschreitenden Zersetzung der Substanz zuzuschreiben ist. Diese Zersetzung gibt sich nach Abbruch des Versuches aufs Deutlichste in der Verfärbung der ursprünglich farblosen Substanz in ein schmutziges Graugrün zu erkennen. Weiter unten wird auf diese Zersetzungserscheinungen und ihren Einfluss auf das Leitvermögen näher eingegangen werden.

1) Tubandt, E. Rindtorff, W. Jost Z. anarg. Z. allg. Chem. 165 (1927), 195
2) J. Geiler, Dissertation Halle 1928.

Da reines Kupferchlorür bei völligem Abschluss von Luft unzersetzt schmelzbar ist, konnte die beobachtete Zersetzung nur daher rühren, dass die benutzte Apparatur den an sie gestellten Anforderungen nicht zu genügen vermochte. Tatsächlich sind, wie wir uns überzeugen konnten, bereits ganz minimale Spuren von Luft imstande, eine in Verfärbung und starker Aenderung des Leitvermögens sich äussernde Zersetzung des Kupferchlorürs herbeizuführen. Es blieb deshalb nichts übrig, als zur Entfernung letzter Spuren von Luft und deren dauernder Fernhaltung die Leitfähigkeitsmessungen im Hochvakuum auszuführen. In Anlehnung an eine von Biltz (1) angewandte Form benutzten wir hierzu ein Widerstandsgefäss aus Jenaer-Geräteglas, wie Abbildung 2 (Seite 7) es zeigt. Das birnenförmige Gefäss ist mit vier Ansätzen versehen, von denen zwei zur Durchführung der Platinelektronen dienten, die an den aus dem Ofen herausragenden Enden in eingeschliffenen Stopfen aus Thüringer Glas eingeschmolzen waren. Von den beiden anderen Ansätzen (nicht eingezeichnet) stellte der engere die Verbindung zur Hochvakuumpumpe her, während der weitere zum Einfüllen der Substanz vorgesehen war. Das Schutzrohr des Thermoelements ist zwischen den vier Ansätzen in das Gefäss eingeschmolzen. Es ist umgeben von einem sich unten zu einer kurzen Kapillare verengenden Gefäss, das die eine Elektrode aufnimmt, während die zweite Elektrode in Spiralform aussen herumgewunden ist. Die Kapillare wurde so bemessen, dass sich eine Widerstandskapazität des Gefässes von 30—40 ergab. Die Kapazität wurde vor und nach jedem Versuch stets gleich gefunden; die während der Messungen infolge thermischer Ausdehnung eintretenden Aenderungen heben sich in ihren Wirkungen gegenseitig nahezu auf, sodass keine Rücksicht darauf genommen zu werden braucht. Während der Messungen war das Gefäss zum besseren Temperaturausgleich im Ofen in ein Eisengefäss mit Messingspänen eingepackt.

Nach dem Einfüllen der grob gekörnten Substanz wurde das Messgerät bis auf 10^{-5} mm Hg ausgepumpt und dann langsam auf 300^0 erhitzt, i a bei dauernder Wirkung der Pumpe bei der langen Dauer der Messungen ein zu grosser Substanzverlust durch Sublimation eintritt, wurde nach Erreichung obiger Temperatur die Verbindung zur Pumpe abgesperrt.

Die geschmolzene Substanz erstarrt bei vorsichtigem Abkühlen rissfrei, die Reproduzierbarkeit der gefundenen Werte ließ bis herab zu Temperaturen von 200^0 nichts zu wünschen übrig. Unterhalb dieser Temperatur werden die Messungen infolge des hohen Widerstandes jedoch bald sehr schwierig und ungenau, sodaß wir auf eine Weiterführung zu noch tieferen Temperaturen verzichten mussten. Die Lösung der gestellten Aufgabe wird dadurch nicht wesentlich beinträchtigt. Auch für die Messungen des Leitvermögens der Schmelze ergeben sich beim Arbeiten im Hochvaakum Schwierigkeiten: es bilden sich in der Schmelze kleine Dampfbläschen, die sich besonders in der Kapillare leicht festsetzen und weitere Messungen

1 W. Biltz und W. Klemm, Z. phys. Chem. 110 (1924), 318

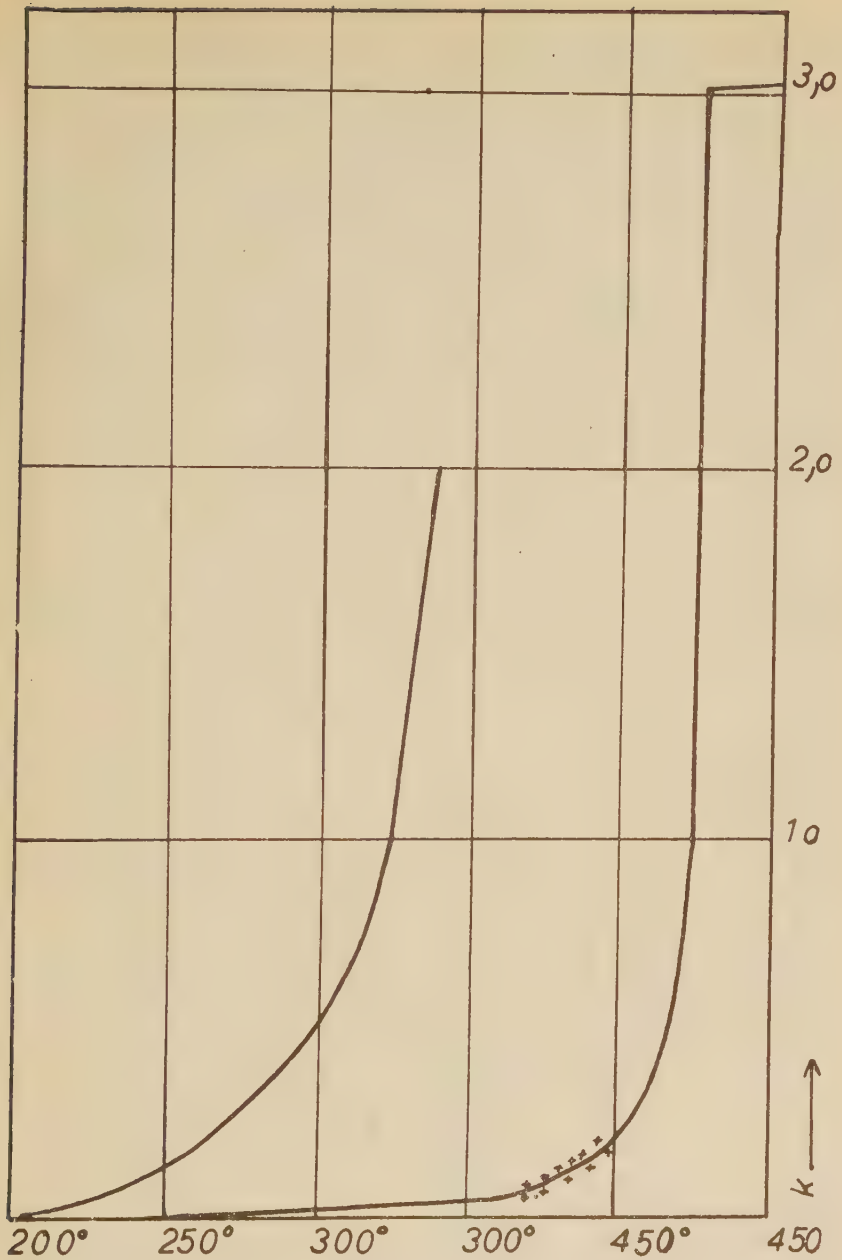

Diagramm 2

unmöglich machen. Immerhin war es möglich, festzustellen, dass die beobachteten Werte sich gut mit den bei der erst besprochenen Anordnung erhaltenen decken.

In Tabelle I sind die Ergebnisse einer Messreihe angeführt; die Messungen sind teils bei fallender, teils bei steigender Temperatur ausgeführt worden. Die dabei gefundenen Werte stimmen gut miteinander überein; auch mit anderen Präparaten ausgeführte Messungen schliessen sich den angeführten Werten auf das Beste an. Es darf also mit Sicherheit angenommen werden, dass sie als der reinen Substanz zugehörig angesehen werden können. Zum Vergleich sind am Schluss der Tabelle auch einige Leitfähigkeitswerte angeführt, die erhalten wurden, nachdem eine kleine Menge Luft in das Gefäss eingeführt worden war. Man sieht sofort, dass diese weit grösser sind, und ungefähr denen entsprechen, die bei den im Stickstoffstrom ausgeführten Messungen erhalten wurden.

Tabelle 1.

C = 29.16

t	Wiederstand	k	log k	1/T
382.0	270Λ	0.108Λ-1an-1	-0.966	1524×10 -6
366,35	474	0.0615	-1.211	1565
388.2	1304	0.0224	-1.65	1637
334.75	1611	0.0181	-1.74	1645
318.4	2980	0.0098	-2.01	1692
297.9	6720	0.0043	-2 36	1751
283.75	10850	0.0027	-2.57	1795
272,4	17120	0.0017	-2.77	1835
263.75	24020	0.0012	-2.92	1866
247.0	46100	0.00063	-3.21	1923
212.5	198000	0.00015	-3.82	2062
198.3	330000	0.00009	-4.05	2123
245.5	51950	0 00056	-3.25	1931
295.8	7564	0.00385	-2.42	1758
318.8	3224	0.00904	-2.05	1689
332.5	1891	0 0154	-1.91	1650
357.2	743	0.0392	-1.41	1587
383.2	270	0.1080	-0.97	1525
393 9	182	0.1595	-0.79	1499
404.25	123	0.2367	-0.63	1477
343.0	1231	0.0221	-1.65	1624
284.0+	845	0.0345		
336.0+	679	0,0429		
367.0+	324	0.090		

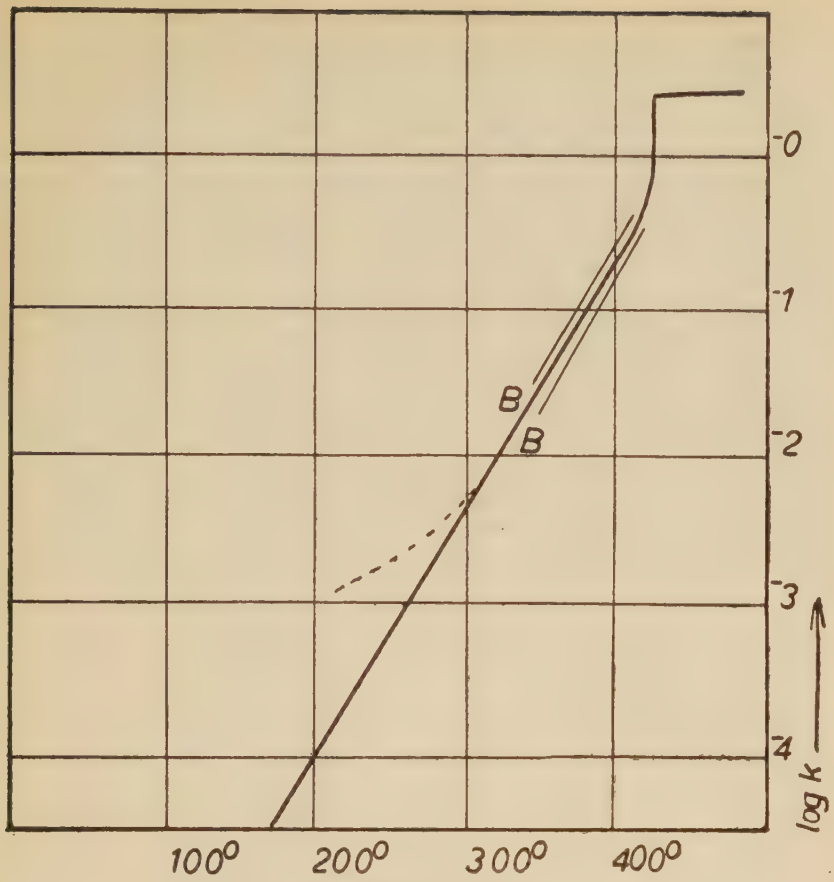

Diagramm 3

Diagr. 2 zeigt den Verlauf der Temperatur-Leitfähigkeitskurve; die mit eingezeichneten Kreuze stellen die von Biltz und Klemm gefundenen Werte dar. Die Uebereinstimmung darf als sehr gut angesehen werden.

Der Verlauf der Kurve ist ein ganz anderer als er bei der früheren Messung gefunden wurde. Er entspricht vollkommen dem der Temperatur-Leitfähigkeitskurve rein elektrolytischer Leiter wie etwa des Chlorsilbers. Es ist nicht die geringste Andeutung mehr vorhanden, die auf einen Uebergang zu Elektronenleitung schliessen lassen könnte.

In Diagramm 3 ist die log k, t-Kurve dargestellt, sie hat einen fast gradlinigen Verlauf, es gilt also für die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens die Benrath'sche Beziehung $k = A \cdot e^{bt}$. Es sind in das Diagramm auch einige von dem gradlinigen Verlauf der Kurve abweichende Werte eingezeichnet worden, Werte, die sich bei öfteren Wiederholungen der Messungen an demselben Präparat ergeben und die um so höher liegen, je länger die Messungen fortgesetzt wurden. Es müssen also bei den Messungen selbst Veränderungen

in der Substanz hervorgerufen werden, die leitfähigkeitserhöhend wirken. Wir glauben nicht fehl zu gehen, wenn wir annehmen, daß die Ursache darin zu suchen ist, dass der von uns benutzte Wechselstrom nicht vollkommen symmetrisch war, daß infolgedessen an den Elektroden je länger je mehr merkbare Mengen von Zersetzungsprodukten entstanden und eben diese, insbesondere das Chlor die Erhöhung der Leitfähigkeit durch Hervorrufung metalischer Leitung bedingen. Beim Kupferbromür, das im hiesigen Laboratorium gleichzeitig einer neuerlichen Untersuchung unterzogen wurde, werden ganz analoge Verhältnisse angetroffen.

Damit ist aber natürlich noch nicht gesagt, daß das reine Kupferchlorür nun als rein elektrolytischer Leiter angesprochen, das Auftreten metallischer Leitung ausschliesslich als eine Folge der Gegenwart von durch Zersetzung oder sonstwie in die Verbindung gelangten „Verunreinigungen" insbesondere durch Halogen, angesehen werden musste, wenn es auch zweifellos ist, das solche „Verunreinigungen" die metallische Leitung ausserordentlich stark fördern. Hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden die im folgenden Abschnitt beschriebenen Ueberführungsmessungen an reinsten Präparaten der Verbindung angestellt.

Ueberführungsmessungen.

Zu den nach der Methode von Tubandt ausgeführten Ueberführungsmessungen wurde reinstes Kupferchlorür in Form unter hohem Druck gepresster Pastillen von 1 cm Durchmesser angewandt. Da Kupferchlorür auch in vollkommen trockenem Zustande unter hohen Drucken sich mit dem Eisen der sonst benutzten Pressformen aus Silberstahl unter Abscheidung von Kupfer, das bis in das Innere der Pastillen eindringt, umsetzt, musste diese mit einem unangreif-

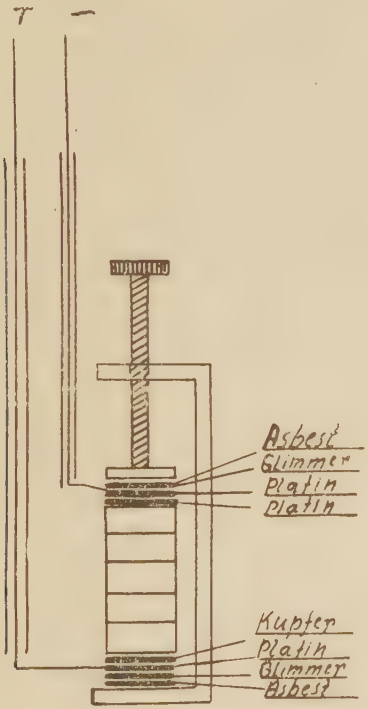

Abb. 3

baren Chromüberzug versehen werden. Besser noch haben sich Pressen bewährt, bei denen nur der Stempel aus hochgehärtetem, gut verchromten Silberstahl, der Mantel aus V2A-Stahl bestand. Der Druck wurde so stark gewählt, das die Pastillen vollkommen klar durchsichtig waren. Dabei traten jedoch meist sehr bald in den Pastillen

feine Risse und Sprünge auf, die sie in den Farben dünner Blättchen erscheinen liessen. Einstündiges Tempern bei Temperaturen zwischen 50 und 100° brachte diese jedoch wieder zum Verschwinden, sodass die Pastillen wieder vollkommen farblos wurden oder höchstens einen oder zwei radial verlaufene Sprünge aufwiesen.

Eine grössere Anzahl, mindestens vier, dieser Zylinder wurden mit vollkommen planen Endflächen aufeinander gesetzt und zwischen einer Kupferanode (einem frisch poliertem Blech aus Elektrolytkupfer mit darunter gelegtem Platinblech als Stromzuführung) und einer Platinkathode in einer kleinen Spindelpresse, von dieser durch Glimmer- und Asbestscheiben isoliert, möglichst fest aufeinander gepresst (vgl. Abb. 3.) Dieses System fand Aufnahme in einem eisernen Gefäss, das durch einen aufschraubbaren, mit den nötigen Durchlässen für die Stromzuführungen, das Thermoelement und ein Gaszu- und Ableitungsrohr versehenen Deckel dicht verschlossen werden konnte. Durch dauernd durch das Gefäss hindurch geleiteten Stickstoff wurde während der Erhitzung jeder Zutritt von Luft von dem Gefäss ferngehalten. Die Erhitzung erfolgte in einem elektrischen Widerstandsofen, der eine genaue Regulierung und Konstanthaltung der Temperatur ermöglichte. Der Strom wurde erst geschlossen, nachdem das System mindestens eine Stunde lang bei der Versuchstemperatur getempert worden war. Im Stromkreis lagen ausser dem zu unteruchenden System ein Silbercoulometer, ein Milliampermeter und zu dessen Schutz ein hoher Widerstand. Zur Messung der Spannung diente ein über das System und das Coulometer geschaltetes Voltmeter.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Kupfer durch reines Kupferchlorür auch bei hohen Temperaturen chemisch nicht angegriffen wird, der bei Stromdurchgang eintretende Gewichtsverlust der Kupferanode also ein rein elektrochemischer Effekt ist und ein genaues Mass für den elektrolytischen Stromanteil darstellt. Die einzelnen Kupferchlorür-Pastillen liessen sich auch bei den höchsten von uns angewandten Temperaturen nach erfolgtem Stromdurchgang leicht wieder völlig glatt voneinander trennen, so dass der Bestimmung der Ueberführungszahlen aus den Gewichtsänderungen auch von dieser Seite her keinerlei Schwierigkeiten erwuchsen.

Um zunächst einen Ueberblick über die Ueberführungsverhältnisse des Kupferchlorürs innerhalb des ganzen Temperaturbereichs zu erhalten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, die, wie weiter unten gezeigt wird, zwar keine zahlenmässigen Angaben über den elektrolytischen Stromanteil zulassen, aber doch wichtige Hinweise geben, mit welchen Verhältnissen man bei der Untersuchung des Kupferchlorürs zu rechnen, und wie man dementsprechend vorzugehen hat.

Versuch 1

Temperatur 100°
Stromstärke 1,5 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.1001 g Ag = 0.0590g Cu
Anodenangriff = 0.0010g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 1.69%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.5950	0.5950	0.0000
GuCl-Zylinder 1	0.9750	0.9754	+0.0004
CuCl „ 2	0.7890	0.7891	+0.0001
CuCl „ 3	0.7870	0.7871	+0.0001
CuCl „ 4	0.8858	0.8858	+0.0000
CuCl „ 5	0.8590	0.8590	+0.0000
CuCl „ 6	0.1414	1.1414	+0.0000
CuCl „ 7	1.0462	1.0464	+0 0002
CuCl „ 8	1.3932	1.3932	+0.0000
Kupferanode	1.1408	1.1398	+0 0010

Versuch 2

Temperatur 209°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.1074 g Ag = 0.0633g Cu
Anodenangriff = 0.0040g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 6.32%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.5950	0.5952	+0.0002
CuCl-Zylinder 1	0.7978	0.7986	+0.0008
CuCl „ 2	0.9078	0.9086	+0.0008
CuCl „ 3	1.0414	1.0425	+0.0011
CuCl „ 4	1.0172	1.0176	+0.0004
CuCl „ 5	1.0911	1.0912	+0.0001
CuCl „ 6	1.4459	1.4460	+0.0001
CuCl „ 7	1.2130	1.2126	−0.0004
Kupferanode	1.2580	1.2540	−0.0040

Versuch 3

Temperatur 294°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0212 g Ag = 0,0125g Cu
Anodenangriff = 0,0120g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 96%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.6000	0.6016	+0.0016
CuCl-Zylinder 1	2.2034	2.2080	+0 0046
CuCl „ 2	2.0692	2 0712	+0.0020
CuCl „ 3	1.8264	1 8276	+0.0012
CuCl „ 4	1.5122	1.5132	+0.0010
CuCl „ 5	1.4314	1.4318	+0.0004
CuCl „ 6	1.3280	1.3280	+0.0000
Kupferanode	2.0992	2.0872	—0.0120

Versuch 4.

Temperatur 318,4°
Stromstärke 20 Miliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,1054 g Ag = 0,0621 g Cu
Anodenangriff 0,0288 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 46,37%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtänderung
Platinkathode	0.5946	0.5980	+ 0.0034
CuCl-Zylinder 1	0.9406	2.1568	+ 0.0118
CuCl „ 2	1.2044		
CuCl „ 3	1.2740	1.2768	+ 0.0028
CuCl „ 4	1.3468	1.3493	+ 0.0030
CuCl „ 5	1.4206	1.4246	+ 0,0040
CuCl „ 6	1.6958	1.6998	+ 0.0040
Kupferanode	1.2530	1.8244	— 0.0288
Platinblech	0.6002		

Versuch 5.

Temperatur 318,4°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0314 g Ag = 0,0185 g Cu
Anodenangriff 0,0186 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 100,0 %

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.3494	0.3624	+ 0.0130
CuCl-Zylinder 1	1.0056	2.1006	+ 0.0046
CuCl „ 2	1.0904		
CuCl „ 3	1.1342	4.8682	+ 0.0006
CuCl „ 4	1.1614		
CuCl „ 5	1.2972		
CuCl „ 6	1.2748		
CuCl „ 7	1.6812	1.6816	+ 0.0004
Kupferanode	2.4203	2.4017	— 0.0186

Versuch 6.

Temperatur 366,4°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0880 g Ag = 0,0519 g Cu
Anodenangriff 0,0524 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 101,05%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.5945	0.6274	+ 0.0329
CuCl-Zylinder 1	1.3280	1.3434	+ 0.0154
CuCl „ 2	1.2542	1.2550	+ 0.0008
CuCl „ 3	1.4432	1.4423	+ 0.0009
CuCl „ 4	1.4898	1.4886	— 0.0012
CuCl „ 5	1.5914	1.5900	— 0.0014
CuCl „ 6	1.7542	1.7532	— 0.0010
Kupferanode	1.1392	1.6870	— 0.0524
Platinblech	0.6002		

Die Versuche zeigen zunächst, daß das feste Kupferchlorür schon bei ziemlich weit unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperaturen merklich flüchtig ist. An ein Arbeiten im Hochvakuum, was zunächst versucht wurde, ist, da schon bei 300° Gewichtsverluste der Pastillen von 30-40 % beobachtet wurden, überhaupt nicht zu denken. In Stickstoffatmosphäre unter gewöhnlichem Druck dagegen kann bis etwa 320° ohne nennenswerte Verluste gearbeitet werden. In jedem Falle sind sie bis zu dieser Temperatur so gering, daß man sie bei Auswertung der Versuche unbedenklich auf die verschiedenen Pastillen verteilen kann, ohne die Genauigkeit der Überführungszahl wesentlich zu beeinträchtigen.

Viel schwerer fällt die sehr starke Neigung der Verbindung zur Metallfadenbildung bei Stromdurchgang ins Gewicht. Diese Metallfäden sind so außerordentlich fein, daß, besonders bei tieferen Temperaturen (bis etwa 200°), die von ihnen durchzogenen Mittelzylinder, wie das in anderen Fällen meist beobachtet wird, keine merkliche Gewichtsänderung erleiden. Gleichwohl ist es nicht schwer, sie schon mit dem bloßen Auge an einem schwach roten Hauch, der in feinen Bahnen die Zylinder durchzieht, und besonders an den Trennungsflächen der einzelnen Zylinder, wo die Fäden sich meist sehr weit verzweigen, deutlich sichtbar wird, zu erkennen. Mit steigender Temperatur schwächt sich die Tendenz zur Fadenbildung jedoch mehr und mehr ab, so wie das bereits beim CuBr und CuJ beobachtet wurde, sodaß bei Temperaturen über 300° die Hauptmenge des abgeschiedenen Kupfers sich an der Kathode und den dieser nächstliegenden Pastillen vorfindet. Es wird dadurch möglich, in diesem Temperaturgebiet bei Anwendung einer genügend grossen Pastillenzahl und Beschränkung auf kleine Strommengen die an der Anodenseite liegenden Pastillen vollkommen frei von Kupfer zu halten und dadurch zu einwandfreien Werten der Ueberführungszahlen zu gelangen. Man vergleiche z.B. Versuch 4 und 5: im ersten Falle infolge Durchwachsens der Metallfäden bis zur Anode nur 46,37% elektrolytische Leitung, im zweiten, bei dem die Fäden noch nicht bis zur Anode vorgedrungen sind, 100% elektrolytische Leitung und damit zugleich der Nachweis, dass das Kupferchlorür bei 318° ein reiner Kationenleiter ist.

Bei noch höher liegenden Temperaturen, bei denen im Falle des Kupferbromürs und Kupferjodürs sich das Metall schliesslich in ganz gleichmässiger Schicht fast ohne jedes Eindringen in den festen Elektrolyten an der Kathode abscheidet, wird dieser günstige Umstand für Ueberführungsmessungen dadurch bedeutungslos, daß infolge zu starker Sublimation des Kupferchlorürs weitere Messungen überhaupt nicht mehr mit Sicherheit durchführbar sind. (vgl. Versuch 6).

Ein in gleicher Weise wie Versuch 5 (318,4°) mit sehr kleiner Strommenge durchgeführter, aber vor Eintritt des metallischen Kurzschlusses durch Metallbrückenbildung beendeter Versuch bei 294° (vgl. Versuch 3), läßt des weiteren erkennen, daß schon bei dieser nur wenig niedriger liegenden Temperatur an Stelle der rein elektrolytischen Leitung gemischte Leitung mit zwar noch geringer (4% des Gesamtstromes), aber doch unzweifelhaft vorhandener metallischer Komponente getreten ist. Um den sich in diesem Versuch bereits andeutenden, mit sinkender Temperatur fortschreitenden Uebergang von Ionen- zu Elektronenleitung näher zu verfolgen, war es geboten, zur Vermeidung der bei niedrigeren Temperaturen jede weitere Messung ausschliessenden Metallbrückenbildung einen „Schutzelektrolyten" heranzuziehen.

Die Aussicht, hier einen der von Tubandt in seinen Arbeiten in größerer Anzahl angegebenen festen Elektrolyte verwenden zu können, war von vornherein sehr gering. Die Schwierig-

keiten, die sich hierbei notwendigerweise einstellen mussten, seien an einem in Versuch 7 angeführten Beispiele erläutert.

Versuch 7

Temperatur 214,2°
Stromstärke 5 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0242 g Ag = 0.0143 g Cu = 0.0079 g Cu
Anodenangriff = 0.0038 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 26,57%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platinkathode	0.3486	0.3488	0.0000
AgJ-Zylinder 1	1.6322	1.6626	+0.0236
AgJ „ 2	1.2658	1.2654	—0.0004
AgJ „ 3	1.1442	1.1442	0.0000
AgBr „ 1	1.7226	1.7226	0.0000
AgBr „ 2	1.7336	1.7336	0.0000
AgBr „ 3	1.3342	1.3336	— 0.0006
AgCl „ 1	1.7242	1.7234	— 0.0008
AgCl „ 2	1.5266	1.5262	—0.0004
AgCl „ 3	1.6256	1.6021	— 0.0235
CuCl „ 1	0.9804	0.9852	+0.0048
CuCl „ 2	0.9016		
CuCl „ 3	0.8818	2.5262	—0.0006
CuCl „ 4	0.7434		
Kupferanode	1.9250	1.9212	—0.0038
Platinblech	0.5346	0.5346	0.0000
Summe	20.0314	20.0297	—0.0017

Als ausgezeichneter Schutzelektrolyt hat sich in zahlreichen früheren Untersuchungen namentlich das α-Jodsilber bewährt. Es direkt mit dem Kupferchlorür zu kombinieren, verbietet sich ohne weiteres aus dem Grunde, dass an der Grenze CuCl-AgJ beim Stromdurchgange eine Schicht von Kupferjodür entstehen würde, das als gemischter Leiter mit (unterhalb 300°) überwiegender Elektronenleitung (1) die Schutzwirkung des α-AgJ sofort aufheben würde. Man müsste also, wie in analogen Fällen bereits geschehen, zwischen das Jodsilber und das Kupferchlorür noch eine Schicht von AgBr und, da für das Kupferbromür (2), das sich beim Stromdurchgange dann bilden würde, dasselbe gilt wie für das CuJ, eine weitere Schicht von AgCl einschieben, insgesamt also mit einer Kombination arbeiten, wie sie für Versuch 7 zusammengestellt wurde. Der Anwendung dieser Kombination ist natürlich sofort nach oben eine Grenze gesetzt durch den niedrigst liegenden eutektischen Schmelzpunkt der drei sich berüh-

1) Tubandt, E. Rindtorff und W. Jost. Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 195
2) Geiler, Dissertation Halle 1928.

renden Salzpaare, also bei 260° (Eutektitum AgCl-CuCl). Da andererseits die Schutzwirkung des Jodsilbers mit der Umwandlung α-AgJ $\rightleftarrows$ β-AgJ bei 145° aufhört, so würde die Kombination, ganz abgesehen von anderen gleich noch zu erörternden Verhältnissen, von vornherein nur in dem Temperaturbereich vor 145-260° anwendbar sein. Aber auch innerhalb dieses Gebietes treten störende Erscheinungen auf, die sichere Ueberführungsmessungen ausschliessen. Das Kupferchlorür wirkt mit der metallischen Komponente seines Leitvermögens dem AgCl gegenüber als Anode. Es wird infolgedessen an der Grenze AgCl-CuCl Chlor frei, das mit dem Kupferchlorür unter Bildung von Kupferchlorid reagiert. Da festes Kupferchorid nur ein äusserst geringes Leitvermögen besitzt, sinkt die Stromstärke in dem System sehr rasch auf so minimale Beträge herab, daß für Ueberführungsmessungen damit nichts mehr anzufangen ist. Anlegung höherer Spannungen führte starke lokale Ueberhitzungen und Schmelzungen herbei. Da weiterhin ein Teil des am Kupferchlorürs frei werdenden Chlors stets auch mit dem AgJ und AgBr reagierte und schliesslich auch das Leitvermögen des Kupferchlorürs selbst durch das Auftreten freien Chlors stark beeinflusst wird, werden die Verhältnisse in jedem Falle so unübersichtlich, dass an exakte Messungen auf diesem Wege nicht zu denken ist. Aehnliche unvermeidbare störende Einflüsse machen sich naturgemäß auch bei Anwendung anderer fester Schutzelektrolyte geltend.

Ein Ausweg aus diesen Schwierigkeiten fand sich erst, als wir an Stelle eines festen flüssige Schutzelektrolyte, konz. Schwefelsäure oder besser noch Phosphorsäure, heranzogen, wie das bereits Tubandt und Reinhold (1) bei der Untersuchung des Schwefelsilbers bei niedrigen Temperaturen taten. Da die von diesen benutzte Anordnung (s. Abb. 4) infolge Ansammlung von Gasblasen an der Berührungsfläche H_2SO_4 - CuCl Schwierigkeiten (häufige Stromunterbrechung, mangelhafte Temperaturregulierung) bereitete, gestalteten wir diese so um, daß der Kontakt H_2SO_4-CuCl nach oben verlegt und damit das sofortige Entweichen der Gasblasen ermöglicht wurde. Dem die Schwefelsäure (Phosphorsäure) enthaltenden Gefäss wurde dabei eine Gestalt gegeben, wie sie aus Abb. 5 ersichtlich ist. Der plan geschliffene Boden desselben hatte ein etwa 4 mm grosses Loch. Als Dichtung zwischen dem Gefäss und den CuCl-Pastillen wurden anfänglich Klingeritscheiben, später, als sich infolge Verkohlung der darin enthaltenen organischen Substanz Störungen zeigten, durch Pressen hergestellte dünne Ringe aus gut gereinigtem langfaserigem Asbest verwendet. Der seitliche, nach oben ansteigende Ansatz des Glasgefäßes diente zur Aufnahme der Platin-Kathode. Man stopft zweckmässig etwas Glaswolle hinein oder bringt am Knie noch einen kleinen Fortsatz nach unten an, um ein Herabfallen von Teilchen an der Kathode sich schwammig abscheidenden Kupfers auf die Pastillenoberfläche zu vermeiden. Zum Zusammenhalten des Systems

1) Tubandt u. Reinhold, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 160.

diente auch hier eine Spindelpresse. Das Ganze wurde, wie obenbeschrieben, in einem von reinem Stickstoff durchspülten, verschraubbaren Eisengefäß untergebracht, aus dem natürlich auch der Ansatz des Glasgefäßes herausragte. Es war auf diese Weise möglich, Ueberführungsmessungen in dem ganzen kritischen Temperaturgebiet, von Zimmertemperatur bis hinauf zu 300° auszuführen. Kupferchlorür wird auch in der Hitze von der konzentrierten Säure nicht merklich angegriffen. Die erhaltenen Werte schliessen sich den bei höheren Temperaturen ohne Schutzelektrolyten erhaltenen vollkommen an.

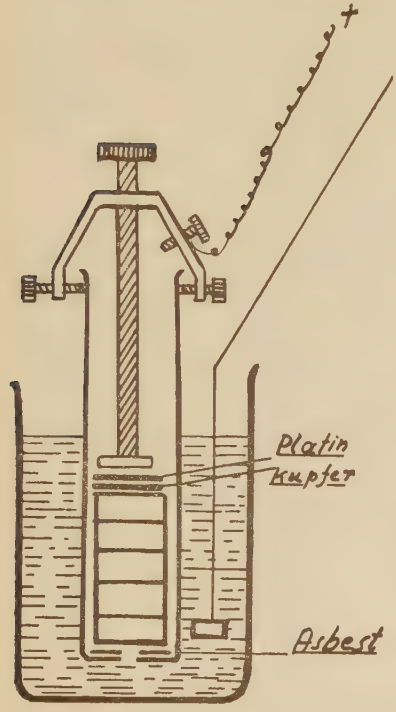

Abb. 4

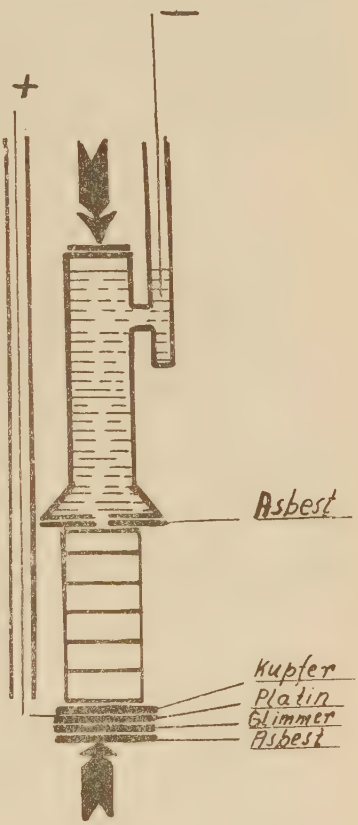

Abb. 5

Wir lassen hier die einzelnen Versuche folgen.

Versuch 8

Temperatur 300,75°
Stromstärke 10 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0820 g Ag = 0,0483 g Cu
Anodenangriff 0,0475 g Cu
elektrolitischer Stromanteil = 98,3%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Phosphorsäure			
CuCl Zylinder 1	3.3692		
CuCl „ 2	1.7380	1.7379	—0.0001
CuCl „ 3	1.5464	1.5464	0.0000
CuCl „ 4	1.1474	1.1474	0.0000
Kupferanode	1.7373	1.6898	—0.0475

Versuch 9

Temperatur 254°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0664 g Ag = 0.0391 g Cu
Anodenangriff 0.0354 g Cu
elektrolytischer Ssromanteil = 90.47%

	vor Stromübergang	nach Stromübergang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuCl „ 2	1.5784	1.5780	—0.0004
CuCl „ 3	1.4036	1.4036	0.0000
CuCl „ 4	1.3554	1.3552	—0.0002
Kupferanode	1.9532	1.9178	—0.0354

Versuch 10

Temperatur 244.2°
Stromstärke 10 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0648 g Ag = 0.0382 g Cu
Anodenangriff 0.0330 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 78.12%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.2302		
CuCl „ 2	1.7630	1.7630	0.0000
CuCl „ 3	1.4668	1.4668	0.0000
CuCl „ 4	1.2932	1.2932	0.0000
Kupferanode	2.4524	2.4194	—0.0330

Versuch 11

Temperatur 242.5°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0703 g Ag = 0.0414 g Cu
Anodenangriff 0.0320 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 77.25%

	vor Stromübergang	nach Stromübergang	Gewichtänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuCl „ 2	1.3083	1.3088	+0.0006
CuCl „ 3	1.0974	1.0973	0.0000
CuCl „ 4	1.4728	1.4728	0.0000
Kupferanode	2.2068	2.1732	—0.0220

Versuch 12

Temperatur 232,0°
Stromstärke 15 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0238 g Ag = 0.0140 g Cu
Anodenangriff 0.0070 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 50.00%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	2.2372		
CuCl „ 2	1.3083	1.3083	—0.0001
CuCl „ 3	1.0974	1.0974	0.0000
CuCl „ 4	0.7006	0.7004	—0.0002
Kupferanode	2.2140	2.2070	—0.0070

Versuch 13

Temperatur 225,8°
Stromstärke 1 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0238 g Ag = 0,0140 g Cu
Anodenangriff 0,0052 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 37,14%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.5258		
CuCl „ 2	1.2934	1.2934	0.0000
CuCl „ 3	1.6854	1.6854	0.0000
Kupferanode	1.8752	1.8700	0.0052

Versuch 14

Temperatur 225,5°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0586 g Ag = 0,0345 g Cu
Anodenangriff 0,0148 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 42,8%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefeisäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuC „ 2	1.3084	1.3086	0.0000
CuC „ 3	1.0974	1.0974	0.0000
CuC „ 4	1.0978	1.0978	0.0000
Kupferanode	1.9740	1.9592	0.0148

Versuch 15

Temperatur 224,7°
Stromstärke 10 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0582 g Ag = 0,0342 g Cu
Anodenangriff 0,0126 g Cu
elektrolitischer Stromanteil = 37,58%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuCl „ 2	1.6330	1.6330	0.0000
CuCl „ 3	1.6340	1.6342	+0.0002
CuCl „ 4	1.4688	1.4686	—0.0002
Kupferanode	1.8894	1.8768	—0.0126

Versuch 16

Temperatur 218,5°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0526 g Ag = 0.0310 g Cu
Anodenangriff 0.0092 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 29.68%

	vor Stromübergang	nach Stromübergang	Gewichtsänderung
Phosphorsäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuCl „ 2	1.4430	1.4411	+0.0001
CuCl „ 3	1.0378	1.0378	0.0000
CuCl „ 4	1.1038	1.1038	0.0000
CuCl „ 5	2.0708	2.0708	0.0000
Kupferanode	1.8330	1.8238	—0.0092

Versuch 17

Temperatur 197,5°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0430 g Ag = 0,0253g Cu
Anodenangriff = 0,0030g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 11,84%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Phosphorsäure			
CuCl-Zylinder 1			
CuCl „ 2	1.4434	1.4434	0.0000
CuCl „ 3	1.0395	1.0395	0.0000
CuCl „ 4	0.9674	0.9674	0.0000
CuCl 5	1.1068	1.1068	0.0000
Kupferanode	2.2456	2.2426	—0.0030

Versuch 18

Temperatur 178°
Stromstärke 35 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.2130 g Ag = 0.1255g Cu
Anodenangriff = 0.0063g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 5.12%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Phosphorsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.2433		
CuCl „ 2	1.6445	1.6444	—0.0001
CuCl „ 3	1.6106	1.6108	+0.0002
CuCl „ 4	1.5206	1.5206	0.0000
CuCl „ 5	1.4362	1.4362	0.0000
Kupferanode	2.4076	2.4012	—0.0064

Versuch 19

Temperatur 177,5°
Stromstärke 25 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0580 g Ag = 0,0342g Cu
Anodenangriff = 0,0015g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 4,39%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.4228		
CuCl „ 2	1.3866	1.3864	—0.0002
CuCl „ 3	1.3463	1.3464	+0.0001
CuCl „ 4	1.3280	1.3280	0.0000
CuCl „ 5	1.1088	1.1088	0.0000
Kupferanode	2.0800	2.0785	—0.0015

Versuch 20

Temperatur 164,5°
Stromstärke 2,5 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.3698 g Ag = 0.2179 g Cu
Anodenangriff 0.0108 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 4.96%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Phosphorsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.2436		
CuCl „ 2	1.6110	1.6110	0.0000
CuCl „ 3	1.5852	1.5852	0.0000
CuCl „ 4	1.5074	1.5073	—0.0001
CuCl „ 5	1.3197	1.3197	0.0000
Kupferanode	1.9182	1.9074	—0.0108

Versuch 21.

Temperatur 154,2°
Stromstärke 15 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,08000 g Ag = 0,0471 g Cu
Anodenangriff 0,0020 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 4,24 %

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.0518		
CuCl „ 2	1.3526	1.3526	0.0000
CuCl „ 3	1.4358	1.4358	0.0000
CuCl „ 4	1.4864	1.4864	0.0000
CuCl „ 5	1.6276	1.6276	0.0000
Kupferanode	1.0854	1.0834	—0.0020

Versuch 22

Temperatur 145,5°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0286 g Ag = 0,0168 g Cu
Anodenangriff 0,0006 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 3,56%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.3403		
CuCl „ 2	1.2893	1.2892	— 0.0001
CuCl „ 3	1.3187	1.3188	+ 0.0001
CuCl „ 4	1.0636	1.0636	0.0000
CuCl „ 5	1.3087	1.3087	0.0000
Kupferanode	2.0778	2.0772	—0.0006

Versuch 23.

Temperatur 109,8°
Stromstärke 2 Miliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0292 g Ag = 0,0172 g Cu
Anodenangriff 0,0006 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 3,48%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	2.3285		
CuCl „ 2	0.9440	0.9440	0.0000
CuCl „ 3	0.8994	0.8994	0.0000
CuCl „ 4	0.8130	0.8130	0.0000
CuCl „ 5	0.7800	0.7800	0.0000
Kupferanode	2.0864	2,0858	— 0.0006

Versuch 24

Temperatur 40,°
Stromstärke 0,25 — 0,1 Milliamp
Abscheidung im Coulometer 0,0075 g Ag = 0.0044 g Cu
Anodenangriff = 0.0001 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 2,5%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.8304		
CuCl „ 2	1.7666	1.7668	+ 0.0002
CuCl „ 3	1.5508	1.5508	0.0000
CuCl „ 4	1.3826	1.3828	+ 0.0002
Kupferanode	0.9834	0.9833	— 0.0001

Versuch 25

Temperatur 18°
Stromstärke 0.5 - 0.1 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0,0206 g Ag = 0.0121 g Cu
Anodenangriff 0.0000 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 0%

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
CuCl-Zylinder 1	1.2958		
CuCl „ 2	1.2786	1.2786	0.0000
CuCl „ 3	1.3312	1.3312	0.0000
CuCl „ 4	1.3342	1.3342	0.0000
Kupferanode	2.0754	2.0755	0.0000

Die erhaltenen Werte sind bei Temperaturen oberhalb 150° gut reproduzierbar, unterhalb dieser Temperatur muß mit einer gewissen Streuung der Werte gerechnet werden. Der elek-

trische Wiederstand des reinen Kupferchlorürs ist bei diesen niedrigen Temperaturen bereits so groß, daß eine Versuchsdauer von mehreren Tagen erforderlich ist, um eine hinreichende Strommenge hindurch zu treiben. Dabei lassen sich kleine Temperaturschwankungen nicht immer ganz vermeiden, insbesondere macht sich die Joulewärme ziemlich störend bemerkbar. Infolgedessen haftet den für Temperaturen unterhalb 100^0 erhaltenen Werten eine gewisse Unsicherheit an, insbesondere läßt sich auch keine genaue Temperatur angeben, bei welcher die Leitung praktisch als rein metallisch angesehen werden kann. Spuren von elektrolytischer Leitung sind meist bis herab zur Zimmertemperatur noch eben nachweisbar.

Als Gesamtergebnis der an reinsten CuCl-Präparaten durchgeführten Ueberführungsmessungen wär danach folgendes festzustellen

Das feste Kupferchlorür ist bei Temperaturen oberhalb etwa 300^0 ein reiner Ionen- und zwar Kationenleitern. Von dieser Temperatur abwärts vollzieht sich dann aber ein mit sinkerder Temperatur kontiunierlich fortschreitender Uebergang von Ionen- zu Elektronenleitung. Von Zimmertemperatur abwärts liegt praktisch reine Elektronenleitung vor. Es liegen damit beim Kupferchlorür ganz analoge Verhältnisse vor wie bei Kupferbromür und -jodür. Die drei Verbindungen unterscheiden sich, wie das untenstehende Diagramm 4 zeigt, nur dadurch, daß die Temperaturen bei

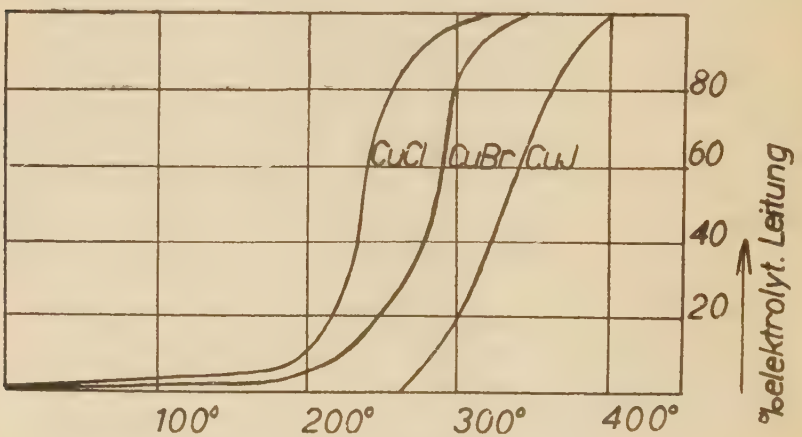

Diagramm 4

denen dasselbe Verteilungsverhältnis zwischen Ionen- und Elektronenleitung besteht, in der Reihenfolge CuJ, CuBr, CuCl nach unten verschoben erscheint, und ebenso die Temperatur, bei welcher neben der Elektronenleitung Ionenleitung eben bemerkbar zu werden beginnt.

Nun wird man freilich auch jetzt noch einwerfen können, ob die gefundenen Ueberführungszahlen wirklich der reinen Substanz zukommen oder ob dabei nicht doch noch letzte, niemals ganz auszuscheidende „Verunreinigungen" mit im Spiele sind. Tatsache ist, daß bei den verschiedensten immer wieder neu hergestell-

ten Präparaten und nach beliebig oft wiederholter Sublimation innerhalb sehr enger Grenzen immer wieder dieselben Werte erhalten wurden. Tatsache ist es aber auch, daß das aus den Ueberführungsversuchen sich berechnende Leitvermögen immer um mindestens eine Zehnerpotenz höher liegt als das bei den Leitfähigkeitsmessungen im Hochvakum gefundene. Es läge also nahe, zu vermuten, daß die Substanz bereits bei den zur Herstellung von Pastillen unvermeidlichen Manipulationen, Zerkleinern und Pressen der Substanz, und insbesondere durch die Berührung mit der Luft Spuren von Verunreinigungen aufnimmt, die Charakter und Höhe des Leitvermögens, namentlich bei niedriger Temperatur, stark beeinflussen, ja daß vielleicht der metallische Teil des Leitvermögens ausschließlich durch diese „Verunreinigungen" bedingt ist.

Um gegen jede derartige „Verunreinigung" gesichert zu sein, haben wir versucht, das Kupferchlorür im Versuche selbst erst unter völligem Luftabschluss zu erzeugen, nämlich durch Elektrolyse von Clorsilber in reiner Stickstoffatmosphäre unter Verwendung einer Kupferanode. Wäre Kupferchlorür ein reiner Ionenleiter, so müßte bei einer solchen Versuchsanordnung der Anodenangriff streng dem Faraday'schen Gesetz gemäß erfolgen. Das ist wie Versuch 26.I, bei dem in reiner Stickstoffatmosphäre

Versuch 26

Temperatur 217,75°
Stromstärke 10 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer Vers. I 0.0192 g Ag = 0.0113 g Cu
„ II 0.0752 g Ag = 0.0443 g Cu
Anodenangriff „ I 0.0113 g Cu
„ II 0.0436 g Cu
elektrolytischer Stromanteil „ I = 100.0%
„ „ „ II = 96.84%

Versuch I	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
AgCl-Zylinder 1			
AgCl „ 2	1.4515	1.4515	0.0000
AgCl „ 3	1.4885		
AgCl „ 4	1.9558	5.5720	—0.0082
AgCl „ 5	2.1359		
Kupferanode	2.2236	2.2123	—0.0113

Versuch II	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Schwefelsäure			
AgCl-Zylinder 1			
AgCl „ 2	1.4515	1.4510	—0.0005
AgCl „ 3	1.4885	1.4872	—0.0013
AgCl „ 4	1.9558	1.9540	—0.0018
AgCl „ 5	2.1359	2.1127	—0.0232
Kupferanode	2.2236	2.1800	—0.0436

mit konzentrierter Schwefelsäure als Kathodenschutz gearbeitet wurde, erkennen läßt, in der Tat der Fall.

Es darf bei diesem Versuch nun aber nicht übersehen werden, daß hierbei die Möglichkeit zur Bildung von Mischkristallen gegeben ist — die Gewichtsabnahme der AgCl-Zylinder 2-4 läßt deutlich das Vordringen der Cu-Ionen bis an diese Zylinder erkennen — und daß im Mischkristall die Leitungsart des Kupferchlorürs eine andere sein kann wie in der reinen Substanz, so wie das von Tubandt und Rindtorf (1) beim Kupferjodür nachgewiesen wurde. In der Tat findet man dann auch, wie Versuch 26, II zeigt, bei Durchgang größerer Strommengen, die zur Bildung einer geschlossenen Schicht von silberfreiem Kupferchlorür an der Anode führen, wieder gemischte Leitung.

Noch deutlicher tritt dies bei dem folgenden bei etwas niedriger Temperatur im Hochvakuum ausgeführter Versuch 27 hervor, der trotz völligem Luftabschlusses bei der Bildung des Kupferchlorürs 14,5 % metallische Leitung ergab.

Versuch 27

Temperatur 200°
Stromstärke 20 Milliamp.
Abscheidung im Coulometer 0.0171 g Ag = 0.0071 g Cu
Anodenangriff = 0.0060 g Cu
elektrolytischer Stromanteil = 84,5 %

	vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Platin-Kathode	0.4028	0.4028	0.0000
AgJ-Zylinder 1	2.4984		
AgJ „ 2	0.6356	3.1436	+0.0096
AgJ „ 3	0.8040		
AgBr „ 1	1.1071	1.1064	—0.0007
AgBr „ 2	1.1509	1.1508	—0.0001
AgBr „ 3	1.4290	1.4288	—0.0002
AgCl „ 1	1.1558	1.1556	—0.0002
AgCl „ 2	1.2310	1.2306	—0.0004
AgCl „ 3	1.4174	1.4170	—0.0004
AgCl „ 4	1.3804	1.3800	—0.0004
AgCl „ 5	1.8417	1.8352	—0.0065
Kupferanode	0.9284	0.9224	—0 0060

Es zeigt sich somit, daß auch vollkommen reines Kupferchlorür, das überhaupt nicht mit der Luft in Berührung gekommen ist, gemischte Leitung aufweist. Wenn also auch in quantitativer Richtung noch nicht alle Zweifel behoben werden konnten, daß das durch die Ueberführungsversuche für die verschiedenen Temperaturen ermittelte Verhältnis der Ionen- zu Elektronenleitung wirklich als das der reinen Substanz zugehörige angesehen werden kann, darf es doch als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß wir in der gemischten Leitung eine Eigenschaft der reinen Substanz vor uns haben.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren zur Darstellung von völlig reinem Kupferchlorür angegeben.

2. Es wird die Temperatur-Leitfähigkeitskurve für geschmolzenes und festes Kupferchlorür bis herab zu Zimmertemperatur aufgestellt.

3. Das feste Kupferchlorür ist nach an reinen Präparaten ausgeführten Ueberführungsmessungen bei Temperaturen oberhalb 300^0 ein rein elektrolytischer Leiter. Bei Temperaturen zwischen 300^0 und Zimmertemperatur findet ein mit sinkender Temperatur kontinuierlich fortschreitender Uebergang von reiner Ionenleitung zu reiner Elektronenleitung statt.

4. Verunreinigungen infolge Zersetzung der Verbindung durch Licht, Luft und Feuchtigkeit haben in dem Uebergangsgebiet beider Leitungsarten eine sehr starke Begünstigung der Elektronenleitung zur Folge.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	3
Reindarstellung des Kupferchlorürs	5
Leitfähigkeitsmessungen	6
Ueberführungsmessungen	15
Zusammenfassung	33

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Tubandt in den Jahren 1926—1929 in der Physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Halle ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Tubandt für seine stete wohlwollende Hilfsbereitschaft meinen ergebenen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 11. März 1897 bin ich, Max Emil Bernard Baudouin als Sohn des Kaufmanns Paul Baudouin zu Düsseldorf geboren. Von Ostern 1903 ab besuchte ich die Vorschule, von Ostern 1906 ab die Oberrealschule zu Dessau, die ich im August 1914 mit der Reife für Prima verließ.

Am 10. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger beim Anhalt. Infanterie-Regiment No. 93 ein, dem ich bis zu meiner Gefangennahme am 8. Oktober 1918 angehörte.

Am 30. Oktober 1919 legte ich die Kriegsreifeprüfung im Officers-Camp Lofthouse-Park Wakefield (England) ab.

Von Sommer-Semester 1920 ab studierte ich in Leipzig Chemie und bestand die Verbandsexamina im Sommer 1923 und im Winter 1924.

Von Winter-Semester 1926 bis Winter-Semester 1929 war ich in Halle mit der Abfassung vorliegender Doktorarbeit beschäftigt.

Buchdruckerei L. & R. Altgott, Odenkirchen (Rhld.)